

Japanese patent publication No. 58-28311

This reference discloses the use of benzotriazole, Mercaptobenzotriazole, phosphoric acid and triethanolamine as a rust-preventive agent in an antifreeze liquid that is used for a cooling system of an internal combustion engine (see page 2, paragraph 0006).

Japanese patent laid-open publication No. 54-39389

This reference discloses the use of phosphoric acid, triethanolamine, and monoethanolamine as a rust-preventive agent in an antifreeze liquid that is used for a coolant of an engine (see page 2, upper right column, lines 6-15).

Japanese patent laid-open publication No. 52-94880

This reference discloses an antifreeze composition with ethylene glycol, oxine and benzotriazole or mercaptothiazole compound. It can also include phosphoric acid, nitrites and/or amines.

## 公開特許公報

昭54—39389

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類  
 C 09 K 3/20 // 13(9) B 42  
 F 16 H 57/04 54 A 101

⑦内整理番号 ⑧公開 昭和54年(1979)3月26日  
 7229—4H  
 6361—3J 発明の数 2  
 審査請求 有

(全5頁)

⑨エンジン用不凍液

号 東洋工業株式会社内

⑩特 願 昭52—106116

⑪出願人 東洋工業株式会社

⑫出 願 昭52(1977)9月2日

広島県安芸郡府中町新地3番1  
号

⑬發明者 後藤秀昭

⑭代理人 弁理士 坂野威夫 外1名

広島県安芸郡府中町新地3番1

## 明細書

## 1. 発明の名称

エンジン用不凍液

## 2. 特許請求の範囲

[1] エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液。

[2] 硝酸塩が硝酸ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載のエンジン用不凍液。

[3] エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%と亜硝酸塩0.01～0.5重量%とを添加したことを特徴とするエンジン用不凍液。

[4] 硝酸塩および亜硝酸塩がナトリウム塩である特許請求の範囲第3項記載のエンジン用不凍液。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明はエンジンの冷却水に使用する不凍液に関するものである。

寒冷時にエンジンの冷却水が凍結するのを防止するためにエチレングリコールを主成分とする不凍液が使用されている。このエンジン用不凍液の代表的なものとしてエチレングリコールを主成分とし、オルソリン酸0.0～1.0重量%、メルカプトベンゾチアゾール0.2～0.3重量%を含み、トリエタノールアミンでPHが6.9～7.3になるように調製し、比重が1.124～1.128、25容量%液の凍結温度が−1.2.0℃以下の不凍液（英國規格B.S.3150）が知られている。この不凍液は冷却水が流通する冷却系の機器、パイプなどを構成する銅、はんだ、黄銅などに対しては満足すべき防食性を有するが、エンジンを構成する主たる材質の錫鉄、アルミニウム合金に対しては十分な防食性を有するとはいはず、十分な防食性を得ようとするためには、上記アミン、リン酸などの防食添加剤の添加量を5重量%以上にしなければならない。このように防食添加剤の添加量を増加すると冷却液用ポンプなどのメカニカルシールの摩耗が大きくなつて液漏れを生ずるなどの

不具合がある。

従来、エンジンの主たる材質として鉄鉄もしくはアルミニウム合金が使用されているが、鉄鉄とアルミニウム合金とは不凍液に対する腐食性が異なる。従って、エンジンの材質がアルミニウム合金である場合は、上記英國規格の不凍液BS3150の添加剂量を増量した不凍液を使用しており、また鉄鉄製のエンジンには一般にホウ酸ナトリウムに代表される無機化合物系の添加剤を使用した不凍液を使用している。従って材質に応じた2種の不凍液を使い分けていたという不具合があった。

本発明者らは、上記公知の不凍液の改良について研究した結果、公知の不凍液に硝酸塩もしくは、硝酸塩と亜硝酸塩とを少量添加することによって、上記防食添加剤の添加量を増加することなくして、防食性を向上し、かつメカニカルシールの摩耗を低減させることを知見し、この知見に基いてこの発明を完成するに至った。

すなわちこの出願は2発明を含み、第1発明は、エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤と

(3)

ルシウム塩などであり、その添加量は不凍液全量に対して0.01～0.5重量%である。この添加量が0.01重量%未満では防食性が向上せず、また添加量が0.5重量%を越えても効果が飽和して無意味である。

上記硝酸塩、亜硝酸塩のウォータポンプ、メカニカルシールに対する摩耗性は、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等に比べて良好である。硝酸塩はアルミニウム合金に対する防食性が良好であるが鉄材には悪影響をもたらし、これに反して亜硝酸塩は鉄材に対する防食性が良好であるがアルミニウム合金には悪影響をもたらすものである。従ってアルミニウム合金を多く使用している冷却系機材に対しては硝酸塩のみを添加した不凍液で十分にこの発明の目的を達成することができるが、アルミニウム合金のほかに鉄材に対しても防食性を得ようとするには、硝酸塩と共にさらに亜硝酸塩を添加するものである。この場合、硝酸塩と亜硝酸塩との割合は、対象とする機材によって適宜決定することができるが、

(5)

-494-

してアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液であり、第2発明は上記第1発明の不凍液に更に亜硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液である。

この発明の不凍液に添加される防食添加剤は、従来公知のアミン類と、リン酸もしくはリン酸塩であり、アミン類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、N-ブチルアミン、1,6-ヘキサンジアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘキシルアミンなどであり、またリン酸としてはオルソリン酸、メタリン酸、亜リン酸などもしくそれらのナトリウム塩、カリウム塩である。アミン類の含有量は不凍液全量に対して2.0～2.6重量%、リン酸の含有量は1.0～1.5重量%の範囲が好ましい。

この発明に使用される硝酸塩および亜硝酸塩はナトリウム塩が好ましく、その他カリウム塩、カ

(4)

その割合は30～70対70～30の範囲が好ましい。

この発明の不凍液を使用すれば、アルミニウム合金および鉄に対する防食性、メカニカルシールの耐耗性を向上し、かつ従来のようにアルミニウム合金用、鉄用の2種の不凍液を使い分ける必要がなくなる。

以下にこの発明の実施例について説明する。

#### 実施例

下記成分の不凍液を作成し、種々の性能試験の結果を下表に示した。  
(以下空白)

(6)

成 分	第1発明		第2発明		比較例	
	例1	例1	例2	例3	例1	例2
エチレングリコール	9.2.5	9.2.5	9.2.5	9.2.5	9.2.5	9.2.5
リン酸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—
トリエタノールアミン	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	—
メルカプトベンゾ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
チアゾールナトリウム	—	—	—	—	—	—
硝酸ナトリウム	0.1	0.2	0.3	0.2	—	—
亜硝酸ナトリウム	—	0.1	0.1	0.2	—	—
ホウ酸ナトリウム	—	—	—	—	—	2.5
水	3.9	3.7	3.6	3.6	4.0	5.0

上記比較例の例1はアルミニウム合金用の従来の不凍液、比較例の例2は鉄鋼用の従来の不凍液である。

(7)

表

項目	不凍液 第1発明			第2発明			比較例		
	例1	例2	例3	例1	例2	例3	例1	例2	例3
濃度	5.0%	-3.7.3	-3.7.5	-3.6.8	-3.6.9	-3.6.9	-3.7.8	-3.7.8	-3.7.8
沸点	8.0%	-1.6.0	-1.5.5	-1.5.5	-1.5.0	-1.5.7	-1.5.3	-1.2.7	-1.2.7
P H		8.1	8.4	8.0	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
比重		1.1.1.9	1.1.4.4	1.1.2.3	1.1.2.3	1.1.2.3	1.1.2.3	1.1.2.3	1.1.2.3
沸留量		1.6.4	1.6.1	1.6.3	1.6.1	1.6.0	1.6.0	1.6.0	1.6.0
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		1.1.5	1.0.5	1.2.4	1.1.9	7.0	1.7.8	—	—
金屬腐食試験		-0.0.8	-0.0.7	-0.0.2	-0.1.4	-1.3.4	-4.1.0	-18.34	-18.34
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.2.8	-0.1.1	-0.3.1	-0.2.4	-0.1.2	-0.1.2	-0.1.2	-0.1.2
腐食耐久試験		-0.1.9	-0.1.8	-0.1.4	-0.1.8	-0.0.7	-0.0.7	-2.2.4	-2.2.4
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.1.5	-0.0.5	-0.0.7	-0.0.5	0	0	-0.4.2	-0.4.2
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.1.4	-0.0.5	-0.1.1	-0.0.1	-0.0.8	-0.0.8	-0.5.8	-0.5.8
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.0.5	-0.0.4	-0.0.6	-0.0.8	-0.0.3	-0.0.3	-0.2.5	-0.2.5
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		0.0.5	0	0.0.5	0.0.3	0	0	全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食	全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食 全面腐食
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.1.6	-0.1.4	-0.0.2	-0.1.2	-2.8.4	-2.8.4	-6.9.8	-6.9.8
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.2.1	+0.1.0	-0.2.1	-0.6.2	-2.1.4	-2.1.4	-2.4.8	-2.4.8
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.1.5	-0.1.4	-0.2.6	-0.2.8	-0.5.6	-0.5.6	-14.05	-14.05
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.1.1	-0.0.7	-0.0.7	-0.1.8	-0.1.7	-0.1.7	-0.8.0	-0.8.0
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.0.4	-0.1.1	+0.0.8	-0.1.7	-0.4.8	-0.4.8	-2.4.6	-2.4.6
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.0.9	-0.1.9	-0.0.7	-0.0.1	-0.8.1	-0.8.1	-1.1.9	-1.1.9
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		0.0.5	0	0.3.0	0.3.0	0.2.6	0.2.6	可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量	可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量 可成り量
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		2.4	2.0	2.1	2.8	2.4	2.4	1.8.0	1.8.0
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		2.2	2.1	2.0	2.0	2.2	2.2	2.4	2.4
アルミニウム 鉄 銅 黄銅 はんだ 鋼 外鋼 沈澱物		-0.3	-0.2	-0.3	-0.7	+1.0	+1.0	-2.2.7	-2.2.7

(8)

上表における凍結温度(℃)、PH、比重、留出量(重量%)、金属腐食試験(88℃、336時間における重量変化%)は、JIS-K-2234(1975年)準拠して行なった。

腐食耐久試験は、上記金属腐食試験において試験時間を1,000時間に延長した場合の結果を示した。

メカニカルシール摩耗性は、金属試験片を6頭式メカニカルシール試験機(日本オイルシール工業社製)に把持し55容量%に希釈した80℃の不凍液中でカンボンシールに対してステンレススチール製フローティングシートを回転数6,000 rpmで300時間接触回転させたのち、金属試験片の最大摩耗深さを表面あらせ計で測定した数(単位ミクロン)で示した。

高温アルミ腐食試験は、アルミ合金試験片の表面を高温に保ち(表面から2mmの深さの位置の温度を110℃に保つ)被試験冷却液を接触させ、さらに液を常時流動させて試験片の腐食量を測定する装置(出願人製作)で行なった。上記表の値

特開昭54-39389(4)  
は、不凍液を水道水で20容積%に希釈した液を被試験冷却液とし、10時間連続運転したのち試験片の重量減を測定した値(%)であって、20%以上であれば不良と判定される。

特許出願人 東洋工業株式会社

代理人 弁理士 坂野威夫

〃 〃 吉田了司

(9)

(10)

### 手 続 補 正 書

昭和52年11月9日

特許庁長官 熊谷善二殿

(特許庁審査官 殿)

#### 1. 事件の表示

昭和52年特許願第106116号

#### 2. 発明の名称

エンジン用不凍液

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 広島県安芸郡府中町新地8番1号

名 称 (813) 東洋工業株式会社

#### 4. 代 理 人

居 所 〒541 大阪市東区安土町2丁目10番地

新トヤマビル 電話 06(264) 6555

氏 名 (7042) 弁理士 坂野威夫

(ほが1名)

#### 5. 補正命令の日付 自発

#### 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細を説明の欄

### 7. 補正の内容

#### (1) 明細書第2頁4行目

「エシジンクリコール」を「エチレンクリコール」に訂正。

#### (2) 明細書第3頁18行目

「硝酸塩もしくは、」を「硝酸塩、もしくは」に訂正。

#### (3) 明細書第6頁5行目

「耐耗性」を「耐摩耗性」に訂正。

#### (4) 明細書第7頁

別紙(1)のとおり訂正。

(比較例の例8を加入)

#### (5) 明細書第8頁

別紙(2)のとおり訂正。

(比較例の例8を加入)

## 別 紙(1)

成 分 (重量%)	第1発明		第2発明		比較例		
	例1	例1	例2	例3	例1	例2	例3
エチレングリコール	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	90.5
リン 酸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—	1.8
トリエタノールアミン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—	4.6
メルカプトベンゾチアゾールナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
硝酸ナトリウム	0.1	0.2	0.3	0.2	—	—	—
亜硝酸ナトリウム	—	0.1	0.1	0.2	—	—	—
ホウ酸ナトリウム	—	—	—	—	—	2.5	—
水	8.9	8.7	8.6	8.6	4.0	5.0	2.8

上記比較例の例1はアルミニウム合金用の従来の不凍液、比較例の例2は鉄鋼用の従来の不凍液、比較例の例3は比較例の例1の成分のうちリン酸、トリエタノールアミンの含有量を5重量%以上とした不凍液である。

(7)

## 別 紙(2)

不凍液 項目	第1発明		第2発明		比較例		
	例1	例2	例1	例2	例3	例2	例3
凝結 温度	50%	-87.2	-87.5	-86.8	-86.9	-86.9	-85.8
30%	-16.0	-15.5	-15.0	-15.7	-15.3	-15.3	-14.7
pH	8.1	8.4	8.0	8.1	8.1	8.2	8.8
比 重	1.11.9	1.14.4	1.12.8	1.13.3	1.12.8	1.12.3	1.13.2
沸 点	1.64	1.61	1.63	1.61	1.60	1.60	1.60
留 出 量	1.1.5	1.0.5	1.2.4	1.1.9	7.0	1.7.8	1.4.5
アルミニウム合金	-0.0.8	-0.0.7	-0.0.2	-0.1.4	-1.3.4	-4.1.0	-0.0.9
鉄 鋼	-0.2.3	-0.1.1	-0.3.1	-0.2.4	-0.1.2	-1.2.3	-0.5.7
銅 黄銅	-0.1.9	-0.1.8	-0.1.4	-0.1.3	-0.0.7	-2.2.4	-0.1.1
はんだ	-0.1.5	-0.0.5	-0.0.7	-0.0.5	0	-0.4.2	-0.0.6
銅 銅	-0.1.4	-0.0.5	-0.1.1	-0.0.1	-0.0.8	-0.5.8	-0.0.8
外 鋼	-0.0.5	-0.0.4	-0.0.6	-0.0.6	-0.0.8	-0.0.8	-0.0.8
沈殿物	0.0.5	0	0.0.5	0.0.8	0	アルミニウム チタン	良好
沈殿物	0.0.5	0	0.0.5	0.0.8	0	アルミニウム チタン	良好
アルミニウム合金	-0.1.6	-0.1.4	-0.0.2	-0.1.2	-2.8.4	-6.9.6	-0.4.9
鉄 鋼	-0.2.1	+0.1.0	-0.2.1	-0.6.2	-2.1.4	-2.4.8	-0.4.0
銅 銅	-0.1.5	-0.1.4	-0.2.6	-0.2.8	-0.5.6	-1.4.0	-0.1.0
はんだ	-0.1.1	-0.0.7	-0.0.7	-0.1.3	-0.1.7	-0.6.0	-0.2.8
銅 銅	-0.0.4	-0.1.1	+0.0.8	-0.1.7	-0.4.2	-2.4.6	-0.1.8
外 鋼	-0.0.4	-0.1.2	-0.0.7	-0.0.1	-0.8.1	-1.1.9	-0.1.5
沈殿物	0.0.5	0	0.0.5	0.0.8	0	アルミニウム チタン	良好
カーボン フロート	2.4	2.0	2.1	2.3	2.4	1.9.0	1.1.0
摩耗量 アルミニウム食害	2.2	2.1	2.0	2.2	2.4	9.4	—
アルミニウム食害	-0.3	-0.2	-0.3	-0.7	+1.0	-2.2.7	+2.4